

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-285387

(43)Date of publication of application : 02.11.1993

(51)Int.Cl.

B01J 23/56

B01D 53/36

B01J 35/02

(21)Application number : 04-118439

(71)Applicant : HITACHI LTD
BABCOCK HITACHI KK

(22)Date of filing : 13.04.1992

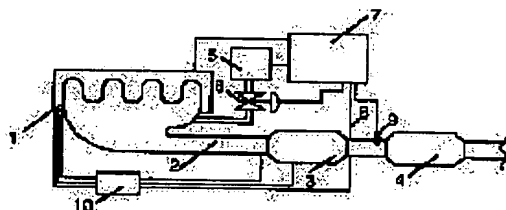
(72)Inventor : WATANABE NORIKO
KURODA OSAMU
YAMASHITA HISAO
HONCHI AKIO
OGAWA TOSHIO
MIYADERA HIROSHI
ATAGO TAKESHI
HAMADA IKUHISA

(54) CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS AND PURIFICATION METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a catalyst for rapid oxidation of CO and hydrocarbon contained in large quantities in exhaust gas from an engine immediately after start and a method for purifying exhaust gas.

CONSTITUTION: This catalyst for purification of exhaust gas supported on a carrier contains 0.5-10g/l palladium and 10-150 gel (expressed in terms of CeO₂) cerium as active components. When this catalyst is disposed at the upstream side 3 of exhaust gas 2 from an engine 1, exhaust gas contg. CO and hydrocarbon at high concn. from the engine 1 immediately after start is rapidly burned at a low temp. and a ternary catalyst 4 is rapidly heated. The CO is ignited at a low temp. and the CO and hydrocarbon can rapidly be burned at a low temp.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JP05-285387 A

[Claims]

[Claim 1] A waste gas cleaning catalyst, characterized in that an active component is carried in a carrier, the active ingredient contains palladium (Pd) at 0.5 to 10 g/l relative to a total volume of the catalyst, and cerium at 10 to 150g/l relative to a total volume of the catalyst in terms of cerium oxide (CeO_2), wherein a gas containing a high concentration of CO and hydrocarbon is oxidized at a low temperature.

[Claim 2] The waste gas cleaning catalyst according to claim 1, wherein the carrier is at least one kind selected from lanthanum aluminate (LaAlO_3), lanthanum· β -alumina ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11$ to $14\text{Al}_2\text{O}_3$), and lanthanum· β -alumina precursor.

[Claim 3] The waste gas cleaning catalyst according to claim 1, wherein palladium and cerium as an active component are carried in the same covering layer of the catalyst.

[Claim 4] The waste gas cleaning catalyst according to claim 2, wherein the carrier is a porous carrier in which a mole ratio of lanthanum and aluminum is in a range of $\text{La/Al}=1/99$ to $10/90$.

[Claim 5] The waste gas cleaning catalyst according to any one of claims 1 to 4, wherein the catalyst is retained in a substrate comprising a ceramic or a metal and having a honeycomb shape, a plate-like shape or a wire net shape.

[0006]

[Means to solve the problems] In order to solve the aforementioned problems, the waste gas cleaning catalyst is a catalyst for initiating

oxidation of a gas containing a high concentration of CO and hydrocarbon at a low temperature in the presence of oxygen at a necessary equivalent for oxidation or more, an active component is carried in a carrier, and the active component contains palladium (Pd) at 0.5 to 10 g/l relative to a total volume of the catalyst, and cerium at 10 to 150g/l relative to a total volume of the catalyst in terms of cerium oxide (CeO_2).

[0007] In the waste gas cleaning catalyst, as a carrier, a porous carrier such as alumina, lanthanum aluminate (LaAlO_3), lanthanum· β ·alumina ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11$ to $14 \text{ Al}_2\text{O}_3$), lanthanum· β ·alumina precursor, TiO_2 , zeolite silica, and silica-alumina. The reason is as follows: when a specific surface area of a carrier is small, carried palladium is aggregated, and is not effectively used. Therefore, it is desirable to use a porous carrier having high heat resistance, preferably, lanthanum aluminate (LaAlO_3), lanthanum· β ·alumina ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11$ to $14 \text{ Al}_2\text{O}_3$), or lanthanum· β ·alumina precursor. Herein, lanthanum· β ·alumina is a composite oxide which has 3 to 10 mol% of oxide of lanthanum and a remaining of alumina, and has a β ·alumina structure (Japanese Patent Application No. 59-162329). In addition, a lanthanum· β ·alumina precursor is an oxide mixture having such a composition that it can be converted into lanthanum· β ·alumina by heating at 1000°C in 2 hours. And, a porous carrier having a mole ratio of lanthanum and aluminum in a range of $\text{La/Al}=1/99$ to $10/90$ is better. In addition, the waste gas cleaning catalyst can be used as a waste gas cleaning catalyst structure by coating on a substrate of a ceramic or a metal and, as the substrate, a honeycomb shape, and a plate-like substrate, or a wire net shape is used.

[0008] Then, the present invention will be explained in detail. The

catalyst of the present invention is obtained by impregnating the carrier with an aqueous solution of a water-soluble palladium salt and cerium salt, and drying and heating to oxidize this. As a palladium salt, palladium nitrate, palladium chloride or a water-soluble palladium complex salt such as $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]$ is used. It is general to use a water-soluble salt such as cerium nitrate, cerium sulfate and cerium acetate as a cerium salt. As a method of impregnating a carrier with an aqueous solution of a palladium salt and a cerium salt, two components may be impregnated simultaneously using a mixed aqueous solution of a palladium salt and a cerium salt, or an aqueous palladium salt solution may be impregnated, this is heated to oxidize, and an aqueous cerium salt solution may be impregnated, or an aqueous cerium salt solution is impregnated, this is heated to oxidize, and an aqueous palladium salt solution may be impregnated. In addition to the aforementioned impregnating method, a catalyst is also obtained by a method of wet-kneading a powder after impregnation of the carrier with an aqueous palladium salt solution and heating to oxidize it, and a cerium oxide, a sol containing cerium oxide or cerium hydroxide, or an insoluble cerium salt such as cerium carbonate, and drying, heating to degrade, and oxidizing this. Alternatively, the carrier and cerium oxide, a sol containing cerium oxide or cerium hydroxide, or an insoluble cerium salt such as sodium carbonate are wet-kneaded, dried and heated to oxidize, and this may be impregnated with an aqueous palladium salt solution. A shape of a carrier thereupon may be a powder, a pellet or a honeycomb.

[0009] These catalyst are obtained by heat-treating at a temperature at which a raw material salt is finally degraded and heated to oxidize, that is, at 200 °C or higher and 1000°C or lower, preferably at 500°C to 900°C in

the air. The catalyst of the present invention contains palladium as an active component, and cerium as a second component, and may contain, in addition to palladium, as an active component, at least one kind of a noble metal such as platinum, and rhodium, silver, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, vanadium and zinc, provided that it is desirable that a content thereof is 1 atom % or more and 10 atom % or lower of an active component. The reason is as follows: A noble metal such as platinum and rhodium is used as a catalyst for combusting CO or hydrocarbon or a ternary catalyst for treating a waste gas of an automobile and, when CO in a treated gas becomes a high concentration, since CO is adsorbed onto platinum or rhodium to cause adsorption poisoning, activity is remarkably reduced, and activity thereof is greatly influenced by an oxygen concentration in a waste gas. This phenomenon appears remarkably on platinum or rhodium as compared with palladium. Therefore, when a noble metal such as platinum and rhodium is contained at 10 atom % or more relative to palladium, catalyst activity on CO combustion is reduced. Thereupon, a noble metal such as platinum and rhodium is present in a form of Pt or Rh. In addition, it is known that silver, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, vanadium and zinc are present in a form of Ag, Ag_2O , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Fe_2O_3 , CoO , Co_3O_4 , NiO , CuO , Cu_2O , V_2O_5 , or ZnO , and exhibit combustion activity on CO or hydrocarbon, but are inferior in activity as compared with a noble metal. When these are contained at 10 atom % or more, dispersity is deteriorated, and the original activity can not be sufficiently exerted.

[0010] The catalyst of the present invention contains palladium as an active component, and cerium as a second component, alternatively may contain,

as a second component in place of cerium, or as a third component, oxide which serves like cerium as described later, that is, serves to supply oxygen to palladium as an active component to promote oxidation of CO, for example, NiO, CuO, Mn₂O₃, or ZrO₂ at the same time. A palladium element of the thus prepared waste gas cleaning catalyst is present in a form of PdO or Pd. Since when CO in a gas becomes a high concentration, CO is adsorbed onto a noble metal, and this inhibits adsorption of necessary oxygen for an oxidizing reaction, a tendency of reduction in activity is seen. Catalyst activity at that time is greatly influenced by an oxygen concentration in a waste gas. In the previous Pt or Rh catalyst, when CO in a gas becomes a high concentration, such the adsorption poisoning is caused, and activity is unstable, but as compared with this, palladium used as an active component in the present catalyst exhibits activity at a lower temperature as compared with the Pt or Rh catalyst. A cerium element contained as a second component in a catalyst is present in a form of CeO₂. CeO₂ supplies oxygen to palladium as an active component, retains a palladium surface in the oxygen-rich state and, at the same time, promotes rapid combustion of CO of highly concentrated covering an active components. The state of these compounds is identified by a general analyzing method such as power X-ray diffraction (XRD).

[0011] The waste gas cleaning catalyst containing palladium and cerium can be used alone, and it is also an effective method to make a powder of this catalyst to be carried on a substrate of a ceramic or a metal by coating, and use as a waste gas cleaning catalyst structure. As these substrates, honeycomb shape, a plate-like substrate, and wire net shape are used. In

particular, when a metal substrate is used, heat conductivity is better as compared with a ceramic, a catalyst temperature is rapidly raised in the case of a metal even at the same waste gas temperature, and a catalyst is activated in a shorter time. Further, when a substrate of an electrically conductive material is used, it is possible to heat a catalyst electrically by providing a current passage terminal to form an electric catalyst, and it becomes possible to heat and activate a catalyst rapidly. Thereupon, it is better that a catalyst has an electric resistance at current passage of 0.01 to 0.50 Ω , and it is better to form a structure in which a temperature is raised rapidly on an upstream side than on a downstream side of a catalyst, and a temperature gradient is formed from an upstream side to the downstream side from a catalyst.

[0012] A process for preparing these waste gas cleaning catalyst structures comprises mixing a catalyst powder containing palladium and cerium obtained by the aforementioned method, a binder, and water to obtain a slurry, coating this on a substrate of a ceramic or a metal, and drying and heat-treating this. Alternatively, the structures may be prepared by a method of coating the aforementioned slurry containing a porous carrier powder such as alumina, lanthanum aluminate (LaAlO_3), and lanthanum- β -alumina on a substrate of a ceramic or a metal in advance; and drying and heat-treating this, impregnating this with an aqueous solution of a palladium salt and a cerium salt by the aforementioned method, and drying and heat-treating this. In the thus prepared catalyst, it is desirable that palladium and cerium are present in the same coating layer of a catalyst which was wash-coated on a substrate. The reason is as follows: since CeO_2 supplies oxygen to palladium as an active component, retains a

palladium surface in the oxygen rich state and, at the same time, serves to promote rapid combustion highly concentrated CO covering an active component, the effect can not be exerted when present in a different layer from that of palladium.

[0013] When the catalyst of the present invention is used as a waste gas cleaning method of contacting a gas containing a high concentration of CO and hydrocarbon and oxygen of a necessary equivalent for oxidizing them or more with the catalyst of the present invention at 100 to 200°C, and converting CO into CO₂, and hydrocarbon into CO₂ and H₂O, the catalyst of the present invention effectively exerts performance of a catalyst. The catalyst of the present invention combusts a high concentration of CO rapidly at a lower temperature, and combusts hydrocarbon at the same time by the action of palladium and cerium, as described above. Therefore, in the waste gas cleaning method using the catalyst of the present invention, a waste gas at a temperature for activating a catalyst, that is, at a temperature at which CO can be ignited may be contacted with a catalyst, or the catalyst of the present invention at a temperature for activating the catalyst, that is, at a temperature at which CO can be ignited may be contacted with a waste gas. Depending on a waste gas, a temperature does not reach this temperature in some cases and, in such the case, by heating with a heater, a temperature is raised to a temperature at which a catalyst effectively acts. Alternatively, by passing electricity through the catalyst, or heating the catalyst with a heater, a temperature is raised to a temperature at which the catalyst effectively acts.

[0014] The catalyst of the present invention effectively acts by using in a method of cleaning a waste gas, as far as a waste gas is a gas containing

CO and hydrocarbon and oxygen at a necessary equivalent for oxidizing them or more. In particular, the catalyst is effective for combusting a waste gas containing CO discharged at an initial stage of automobile engine starting in a percentage order. In this case, an engine is operated in the state of fuel excessive than a theoretical air-fuel ratio to retain a CO concentration in a combusting waste gas at 3% or more, the air is added to a waste gas before a catalyst to adjust an oxygen concentration in a waste gas at an equivalent to a theoretical oxygen consumption amount of CO and hydrocarbon or more, and this is contacted with the catalyst of the present invention. In the method of the present invention, by disposing the catalyst between an engine outlet of an engine waste gas path and the previous ternary catalyst, this effectively acts as a method of activating a ternary catalyst of a dear flow with a combustion heat of hydrocarbon. Thereupon, since as a distance between the catalyst of the present invention and a ternary catalyst is shorter, combustion heat of CO and hydrocarbon is transmitted to a ternary catalyst without loss, the catalyst effectively acts. Therefore, contact between the present catalyst and a ternary catalyst is also one of effective means. The catalyst of the present invention is disposed after an engine outlet of an engine waste gas path. Since as the position is nearer an engine outlet, a temperature of a waste gas reaching to a present catalyst is elevated, CO and hydrocarbon are easily combusted. Therefore, it is preferable to dispose the catalyst at a position nearer an engine outlet in such a range that heat resistance of the catalyst is acceptable.

[0015] In addition, by combining with a NO_x decomposing catalyst or a catalyst for selectively reducing NO_x by hydrocarbon, a waste gas cleaning

method having high cleaning performance is realized. In this case, by disposing the catalyst of the present invention downstream of a NO_x decomposing catalyst or a catalyst for selectively reducing NO_x by hydrocarbon, a waste gas containing CO and hydrocarbon after NO_x treatment is combusted. The catalyst of the present invention is effective not only for cleaning an automobile engine waste gas, but also combusting a waste gas containing CO and hydrocarbon discharged from an industrial combusting equipment, a civil combusting equipment or a reaction tower of chemical industry. In this case, it is desirable that a waste gas treating apparatus provided with a catalyst layer containing a catalyst of the present invention is provided on a discharge side of these apparatuses. The catalyst of the present invention effectively acts at a reaction temperature of room temperature or higher and 1000°C or lower, preferably 100°C or higher and 800°C or lower. Depending on a discharge gas, a temperature does not reach this temperature in some cases and, in such the case, it is desirable to operate so that, by passing a current through a catalyst, or heating a catalyst with a heater, a temperature is raised to the temperature at which the catalyst effectively acts, a combusting reaction is continued due to self heat production and at a waste gas temperature.

[0016]

[Example] the present invention will be explained specifically below by way of Examples, but the present invention is not limited to these Examples.

Example 1

An aqueous solution obtained by adjusting aluminum nitrate and lanthanum nitrate at Al/La (mole ratio)=95/5 was neutralized with 5M

aqueous ammonia to adjust a pH to 8. Produced precipitates were washed with water, and filtered to obtain the cake-like substance, which was dried at 180°C and fired at 900°C for 2 hours to prepare a lanthanum-β-alumina ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11$ to $14\text{Al}_2\text{O}_3$) carrier powder. This lanthanum-β-alumina carrier classified to 300 mesh or smaller, the cake-like substance produced by the aforementioned method, and water were mixed at a weight ratio of 1:1:1 to prepare a slurry solution for wash coating. This slurry solution was coated on a commercially available cordierite honeycomb (300 mesh/inch²), this was dried at 120°C, and fired at 550°C for 2 hours to obtain a lanthanum-β-alumina wash coating honeycomb. Thereupon, a wash coating amount of the lanthanum-β-alumina carrier is 90g/l.

[0017] 472.0g of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in distilled water to a volume of 1 liter, to prepare an aqueous cerium nitrate solution. The lanthanum-β-alumina wash coating honeycomb was dipped in this, the extra solution was removed, this was heated at 120°C, and fired at 500°C for 2 hours, thereby, CeO_2 was carried. Then, this honeycomb was dipped in an aqueous palladium nitrate obtained by diluting 337.3cc of a palladium nitrate solution containing 50g/l of palladium in terms of a weight of an atom with distilled water to a volume of 1 liter, the extra solution was removed, this was dried at 120°C, and fired at 800°C for 2 hours, thereby, palladium was carried and catalyst A was prepared. 4g of Pd and 45g of CeO_2 per 1 liter were carried in the catalyst A.

[0018] Example 2

According to the same manner as that of Example 1 except that a procedure of impregnating an aqueous cerium nitrate solution and firing this was repeated two times, and 168.7cc of a palladium nitrate solution

was diluted with distilled water to a volume of 1 liter, a catalyst B was prepared. 2g of Pd and 90g of CeO₂ per 1 liter were carried in the catalyst of B.

[0027] Example 7

According to the same manner as that of Example 1 except that 168.7cc of a palladium nitrate solution was diluted with distilled water to a volume of 1 liter, a catalyst G was prepared. 2g of Pd and 45g of CeO₂ were carried per 1 liter of the catalyst G.

[0028] Example 4

According to the same manner as that of Example 1 except that 209.8g of Ce(NO₃)₃·6H₂O was used, and 168.7cc of a palladium nitrate solution was diluted with distilled water to a volume of 1 liter, a catalyst H was prepared. 2g of Pd and 20g of CeO₂ were carried per 1 liter of the catalyst H.

[0029] Example 5

According to the same manner as that of Example 1 except that a procedure of impregnating an aqueous cerium nitrate solution and firing this was repeated three times, and 168.7cc of a palladium nitrate solution was diluted with distilled water to a volume of 1 liter, a catalyst I was prepared. 2g of Pd and 135g of CeO₂ were carried per 1 liter of the catalyst I.

[0031] Example 6

According to the same manner as that of Example 1 except that a procedure of impregnating an aqueous cerium nitrate solution and firing this was repeated two times, a catalyst K was prepared. 4g of Pd and 90g of CeO₂ were carried per 1 liter of the catalyst K.

[0032] Example 7

According to the same manner as that of Example 1 except that a procedure of impregnating an aqueous cerium nitrate solution and firing this was repeated three times, a catalyst L was prepared. 4g of Pd and 135g of CeO₂ were carried per 1 liter of the catalyst L.

[0033] A CO ignition temperature of the catalysts B, G, H, I and J was assessed with a normal pressure flow-type reaction apparatus under the assessing condition 1. Fig.1 shows a relation between an amount of CeO₂ to be carried in a catalyst and a CO ignition temperature. Thereupon, an amount of carrier Pd per 1 liter of a catalyst is 2g. A CO ignition temperature of the catalysts A, C, K and L was assessed with a normal pressure flow - type reaction apparatus under the assessing condition 1. Fig.2 shows a relationship between an amount of CeO₂ to be carried in a catalyst and a CO ignition temperature. Thereupon, an amount of carried Pd per 1 liter of the catalyst is 4 g. From the results of Fig.1 and Fig.2, when cerium is added to a catalyst carrying only palladium, as an amount of carried CeO₂ is increased, a CO ignition temperature is lowered. However, even when added at an amount of carried CeO₂ of 135 g/l or more, more remarkable reduction in a CO ignition temperature is not recognized. Therefore, it is desirable that an amount of carried CeO₂ is in

a range of 10 to 150 g/l. The effect of addition of cerium is remarkably recognized, in particular, in the case of Fig.1 in which an amount of carried palladium is small.

[0034] Example 8

168.7 cc of a palladium nitrate solution containing palladium at 50g/l in terms of a weight of an atom was diluted with distilled water to a volume of 1 liter to prepare an aqueous palladium nitrate solution. The lanthanum- β -alumina wash-coated honeycomb prepared as in Example 1 was dipped therein, the extra solution was removed, and this was dried at 120°C, and fired at 500°C for 2 hours, thereby, palladium was carried. Then, this was dipped into an aqueous cerium nitrate solution obtained by dissolving 472.0 g of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in distilled water to a volume of 1 liter, the extra solution was removed, and this was dried at 120°C, and fired at 500°C for 2 hours, thereby, CeO_2 was carried. A procedure of making cerium to be carried therein was performed two times, and this was fired at 800°C for 2 hours to prepare a catalyst M. 2g of Pd and 90g of CeO_2 were carried per 1 liter of the catalyst M.

[0035] Example 9

A commercially available γ -alumina powder (average particle lanthanum- β -alumina diameter 1 μ), a commercially available alumina sol, water were mixed at a weight ratio of 1:1:1 to prepare a slurry solution for coating. This slurry solution was coated on a commercially available cordierite honeycomb (300 mesh/inch²), and this was dried at 120°C, and fired at 550°C for 2 hours to obtain an alumina wash-coated honeycomb. Thereupon, an amount of wash coating of an alumina carrier is 100g/l. 472.0g of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in distilled water to a volume of 1

liter to prepare an aqueous cerium nitrate solution. The alumina wash-coated honeycomb was dipped in this, the extra solution was removed, and this was dried at 120°C, and fired at 500°C for 2 hours, thereby, CeO₂ was carried. After this procedure was performed two times, this honeycomb was dipped in an aqueous palladium nitrate solution obtained by diluting 168.7 cc of a palladium nitrate solution containing 50g/l of palladium in terms of a weight of an atom with distilled water to a volume of 1 liter, the extra solution was removed, and this was dried at 120°C, and fired at 800°C for 2 hours, thereby, palladium was carried, and a catalyst N was prepared. 2 g of Pd and 90 g of CeO₂ were carried per 1 liter of the catalyst N.

[0036] Example 10

100g of a lanthanum·β·alumina powder prepared by the same method as that of Example 1, 88cc of a palladium nitrate solution containing palladium at 50g/l in terms of a weight of an atom, 124.9g of Ce(NO₃)₃·6H₂O, and 200cc of distilled water were mixed, and this was wet-kneaded with a grinding machine for 1 hour. This was dried at 120°C, and fired at 800°C for 2 hours to obtain a catalyst powder. This catalyst powder, a cake-like substance produced by the same method as that of Example 1, and water were mixed at a weight ratio of 1:1:1 to prepare a slurry solution for coating. This slurry solution was coated on a commercially available cordierite honeycomb (300 mesh/inch²), and this was dried at 120°C, and fired at 550°C for 2 hours to prepare a catalyst O. 4g of Pd and 45g of CeO₂ were carried per 1 liter of the catalyst O.

[0037] A CO ignition temperature and a hydrocarbon combustion rate of the catalysts M, N and O were measured with a normal pressure flow-type

reaction apparatus under the aforementioned assessing condition 1, and catalyst activity was assessed. From results shown in Table 3, even when a catalyst is prepared by a different method, stable catalyst performance is obtained.

[Table 3]

Catalyst		CO ignition temperature(°C)	Hydrocarbon combustion rate(%)
Example 8	M	105	80.0
Example 9	N	135	85.5
Example 10	O	140	81.5

[0038]

Example 11

A metal substrate obtained by expansion-processing a ferrite-based stainless steel thin plate containing no aluminum, and ejecting aluminum, and a thin plate metal substrate with wave-like irregularities imparted thereto were piled up, and wound into a cylinder, to form a metal honeycomb structure. According to the same manner as that of Example 1, a slurry solution for wash coating containing a lanthanum- β -alumina was prepared, a procedure of coating this slurry solution on a metal honeycomb structure, and drying this at 120°C, and firing this at 500°C for 2 hours was repeated to obtain a lanthanum- β -alumina wash-coated metal honeycomb was obtained. Thereupon, a carrier adhesion amount is 70g/l. Then, a procedure of dipping this in a 50wt% cerium nitrate hexahydrate solution, drying at 120°C, and firing this at 500°C was repeated, thereby, CeO₂ was carried. Thereafter, an aqueous palladium nitrate solution containing 3.8wt% of Pd was prepared, and a procedure of dipping the honeycomb in

this, drying at 120°C, and firing this at 500°C was repeated, thereby, palladium was carried, and a catalyst P was prepared. 4.4g of Pd and 57g of CeO₂ were carried per 1 liter of the catalyst P.

[0039] A CO ignition temperature and a hydrogen combustion rate of the catalyst P were measured using a mimic waste gas with a normal pressure flow-type reaction apparatus under the following assessing condition 3, and catalyst activity was assessed. A catalyst was heated to 125 °C with a heater tightly adhered to a catalyst periphery, and a mimic waster gas was introduced into a catalyst layer. At this temperature, 100% of CO in a waste gas was combusted, and a combustion rate of hydrocarbon was shown to be 81.1% or higher.

[Assessing condition 3]

Space velocity (SV)··8000h⁻¹

Gas composition ···CO 7.6%

THC* 530ppm

O₂ 5.8%

N₂ Balance

*THC: total hydrocarbon, in terms of N-hexane conversion

[0040] Example 12

An electrode was disposed at a center and an outer periphery of a lanthanum·β·alumina wash-coated metal honeycomb prepared by the same method as that of Example 1. A perspective of this metal honeycomb is shown in Fig.10. In the figure, 29 is a metal honeycomb, and 30 is a current passing terminal. This was made to carry CeO₂ and Pd by the same method as that of Example 11. This was cased in a metal container provided with an introduction port, a discharge port, and a thermocouple

inserting port for a waste gas, and a catalyst Q was prepared. Waste gas cleaning performance of the catalyst Q was measured using a mimic waste gas under the following assessing condition 4, and catalyst activity was assessed. A gas was introduced into a catalyst layer and, at the same time, a current was passed through the catalyst Q with a 24V lead battery to elevate temperature. When a catalyst temperature reached 120°C, current passage was stopped, but elevation in a temperature was continued. A CO combustion rate when a catalyst temperature is elevated to 150°C or higher was 96.0%, and hydrocarbon combustion rate was 86.4%.

[Assessing condition 4]

Space velocity (SV)···5000h⁻¹

Gas composition···CO 7.6%

THC* 530ppm

O₂ 5.5 %

N₂ Balance

[0041] Example 13

Fig. 3 is a view showing a waste gas cleaning apparatus of one example of the present invention. A ternary catalyst 4 which is usually used in an automobile as a waste cleaning catalyst was disposed in a discharge path 2 of an engine 1, and an oxidation catalyst 3 was attached upstream of the ternary catalyst 4. The oxidizing catalyst is a catalyst showing high activity on a high concentration of CO and hydrocarbon, which contains palladium and cerium, and was prepared by the same method as that of Example 2. An air supplying apparatus 5 was connected to an upstream side of the oxidizing catalyst 3 via a control valve 6. Signals from a temperature sensor 8 and an oxygen sensor 9 attached

to an outlet for an oxidation catalyst, and a discharge flow amount calculated from a rotation number of an engine were taken into a control unit 7 and, based on this, an air supplying apparatus was controlled. In addition, a temperature of an oxidation catalyst, a temperature of a gas at an oxidation catalyst outlet, and an air-fuel ratio at a catalyst inlet were measured and, based on the signal, from engine starting to activation of a ternary catalyst, and engine was operated in the state of excessive fuel over a theoretical air-fuel ratio, and operation was performed so as to retain a CO concentration in a waste gas at 3% or higher. After a temperature of a ternary catalyst was elevated to an activation temperature, an air supplying apparatus was stopped, and an air-fuel ratio of an engine is controlled based on a signal of an oxygen sensor.

[0042] Example 14

Fig. 4 is a view showing a waste gas cleaning apparatus of one example of the present invention. A ternary catalyst 4 which is usually used in an automobile as a waste cleaning catalyst was disposed in a waster path 2 of an engine 1, and an electric catalyst 11 was attached to an upstream side of the ternary catalyst 4. The electric catalyst was obtained by wash-coating a catalyst containing palladium and cerium on a metal honeycomb substrate, and was prepared as in Example 12. A current is passed through the electric catalyst from a battery 13 via a switch 12 based on a signal sent at the same time with engine starting, and the electric catalyst is heated. When a temperature of the electric catalyst is raised to an activation temperature, current supply from a battery is stopped by a signal of a control unit. An air supply apparatus 5 was connected to an upstream side of the electric catalyst via a control valve 6. Signals from a

temperature sensor 8 and an oxygen sensor 9 attached to an outlet of the electric catalyst, and a waste flow amount calculated from a rotation number of an engine were taken into a control unit 7 and, based on them, an air supply apparatus was controlled. In addition, a temperature of the electric catalyst, an outlet gas temperature and an air-fuel ratio at a catalyst inlet were measured and, by those signals, from engine starting to activation of a ternary catalyst, an engine is operated in the state of excessive fuel over a theoretical air-fuel ratio, and operation is performed to retain a CO concentration in a waste gas at 3% or higher. After a temperature of a ternary catalyst is raised to an activation temperature, an air supply apparatus is stopped, and an air - fuel ratio of an engine is controlled by a signal of an oxygen sensor. Charging into a battery 13 is performed by electricity generated by a generator 14 during steady running.

[0043] Using an gasoline automobile provided with a waste gas cleaning apparatus of Fig. 4, LA-4 mode operation was performed with a shassis dynamo motor, and total HC and a total amount of discharged HC, CO and NOx was measured. An engine of a gasoline automobile used is 2000cc serial 4-cylinder DOHC. The electric catalyst is disposed upstream of a ternary catalyst. A volume of the catalyst is 0.4 liter in the case of the electric catalyst, and 1.3 liter in the case of the ternary catalyst. Electric passage into the electric catalyst was performed at 1 kW for 40 seconds from LA-4 mode starting. A secondary air was dispensed at 110 liter /min for 2 minutes from LA-4 mode starting. Table 4 shows results thereof. In Table 4, a total waste amount of HC, CO and NOx in LA-4 mode operation is indicated by Emission (g/mi), and a total waste amount of A-Bag (for 505 seconds from LA-4 mode starting) is indicated by A-Bag

(g/p).

g/mi→g/mile

g/p→g/phase

[0045] Example 15

Fig.5 is a view showing a waste gas cleaning apparatus of one example of the present invention. A NO_x degrading catalyst 15 as a waste cleaning catalyst was disposed in a waste path 2 of an engine 1, and an oxidation catalyst 3 was attached downstream of the NO_x degrading catalyst. The NO_x degrading catalyst is such that Cu-ZSM5 is 20wt% wash-coated on a monolithic carrier made of cordierite. The oxidation catalyst is a catalyst showing high activity on CO and hydrocarbon which contains palladium and cerium and was prepared by the same method as that of Example 1. An air supply apparatus 5 was connected to a downstream side of the NO_x degrading catalyst and an upstream side of the oxidation catalyst 3 via a controlling valve 6. Signals from oxygen sensors 9,9' attached to outlets for the NO_x degrading catalyst and the oxidation catalyst, and a temperature sensor 8 attached to an outlet of the oxidation catalyst, and a waste flow rate calculated from a rotation number of an engine were taken into a controlling unit 7 and, based on them, an air supply apparatus was controlled.

[0046] Example 16

Fig.6 is a view showing a waste gas cleaning apparatus of one example of the present invention. A catalyst 16 for selectively reducing NO_x by hydrocarbon as a waste cleaning catalyst was disposed in a waste path 2 of an engine 1, and an electric catalyst 11 was attached downstream

of a catalyst for selectively reducing NO_x by hydrocarbon. A catalyst for selectively reducing NO_x by hydrocarbon is such that γ -alumina is 20wt% wash-coated on a monolithic carrier made of cordierite. An electric catalyst is obtained by wash-coating a catalyst containing palladium and cerium on a metal honeycomb substrate, and was prepared as in Example 12. A current is passed through the electric catalyst by a battery 13 via a switch 12 based on a signal sent at the same time with engine starting, and the electric catalyst is heated. When a temperature of the electric catalyst is elevated to an activation temperature, electricity supply from a battery is stopped by a signal of a control unit. An air supply apparatus 5 was connected to an upstream side of a catalyst 16 for selectively reducing NO_x by hydrocarbon via a control valve 6. Signals from a temperature sensor 8 and an oxygen sensor 9' attached to an outlet of the electric catalyst, and a waste flow rate calculated from a rotation number of an engine were taken into a control unit 7 and, based on them, the air supply apparatus was controlled. After preparation of an engine reached the steady state, the air supply apparatus was controlled by signals of an oxygen sensor 9 on a downstream side of the catalyst 16 and an oxygen sensor 9' on a downstream side of the electric catalyst. Charging into a battery 13 is performed by electricity generated by a generator 14 during steady running.

[0047] Example 17

Fig.7 is a view showing an industrial waste gas cleaning system of one example of the present invention. A waste gas is introduced into a heat exchanger 25 by a blower 24 disposed on a waste side of a reaction tower 21 of chemical industry generating a byproduct gas containing, as a main component, propane, propylene, CO and acetic acid. A waste gas is

heated to an activation temperature of a catalyst with a combustion waste gas introduced into a heat exchanger 25 from an outlet of a catalyst combustion furnace 22, and is introduced into a catalyst combustion furnace 22. A catalyst which is obtained by wash-coating a catalyst containing palladium and cerium on a monolithic carrier made of cordierite, and is prepared by the same method as that of Example 1 is filled into a catalyst combustion furnace 22. A combustion air is mixed into a waste gas with an air supply apparatus 23, and combustion of a waste gas progresses in a catalyst combustion furnace. A combustion waste gas heats a waste gas introduced into a catalyst combustion furnace with a heat exchanger and, thereafter, is introduced into a waste heat recovering boiler 26, further recovers extra heat and, thereafter, is released into the air through a waste path 27.

[0048] Example 18

Fig.9 is a view showing a waste gas cleaning apparatus of one example of the present invention. A converter obtained by integrating a ternary catalyst 4 and an electric catalyst 11 which are usually used in an automobile as a waste cleaning catalyst was mounted in a waste path 2 of an engine 1. An electric catalyst is obtained by wash-coating a catalyst containing palladium and cerium on a metal honeycomb substrate, and was prepared as in Example 12. An electric catalyst side of the integrated converter was disposed on an engine outlet side. A current is passed through the electric catalyst by a battery 13 via a switch 12 based on a signal sent at the same time with engine starting, and the electric catalyst is heated. When a temperature of the electric catalyst is raised to an activation temperature, electricity supply from a battery is stopped by a

signal of a control unit. An air supply apparatus 5 was connected to an upstream side of the electric catalyst via a control valve 6. Signals from a temperature sensor 8 attached to a ternary catalyst inlet side and an oxygen sensor 9 attached to a ternary catalyst outlet side, and a waste flow rate calculated from a rotation number of an engine were taken into a control unit 7 and, based on them, the air supply apparatus was controlled. In addition, a temperature of the electric catalyst, an outlet gas temperature and an air-fuel ratio at a catalyst inlet were measured and, based on those signals, from engine starting to activation of a ternary catalyst, an engine is operated in the state of excessive fuel over a theoretical air-fuel ratio, and operation is performed so as to retain a CO concentration in a waste gas at 3% or higher. After a ternary catalyst is raised to an activation temperature, the air supply apparatus is stopped, and an air-fuel ratio of an engine is controlled by a signal of an oxygen sensor. Charging into a battery 13 is performed by electricity generated by a generator 14 during steady running.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-285387

(43)公開日 平成5年(1993)11月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/56	3 0 1 A	8017-4G		
B 0 1 D 53/36	1 0 4 Z	9042-4D		
B 0 1 J 35/02		G 7821-4G		

審査請求 未請求 請求項の数13(全 12 頁)

(21)出願番号 特願平4-118439

(22)出願日 平成4年(1992)4月13日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71)出願人 000005441

パプコック日立株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番2号

(72)発明者 渡辺 紀子

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日

立製作所日立研究所内

(72)発明者 黒田 修

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日

立製作所日立研究所内

(74)代理人 弁理士 中本 宏

最終頁に続く

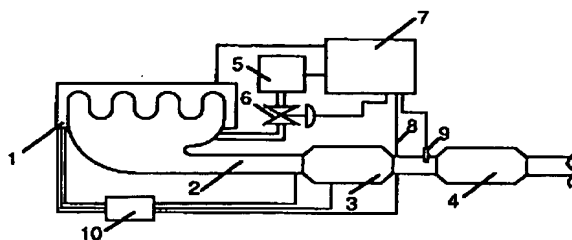
(54)【発明の名称】 排ガス浄化触媒及び方法

(57)【要約】

【目的】 起動直後の排ガスに多量に含まれているCOと炭化水素を速やかに酸化する触媒及び排ガス浄化方法を提供する。

【構成】 担体に担持され、活性成分としてパラジウムをPdに換算して触媒全体容量に対し0.5～10g/l含み、かつセリウムを酸化セリウム(CeO₂)換算して触媒全体容量に対し10～150g/l含む排ガス浄化触媒であり、また、本触媒をエンジン排ガス2の上流に設置3し、エンジン1起動直後の高濃度CO及び炭化水素を含有する排ガスを低温で速やかに燃焼し、三元触媒4を急速に加熱昇温する排ガス浄化方法とした。

【効果】 エンジン起動直後の高濃度CO及び炭化水素を含有する排ガスのCOを低温で着火しCO及び炭化水素を低温で速やかに燃焼することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体に活性成分が担持され、該活性成分としてパラジウム(Pd)を触媒全体容量に対し0.5～10g/lと、セリウムを酸化セリウム(CeO₂)に換算して触媒全体容量に対し10～150g/lとを含み、高濃度のCOと炭化水素を含むガスを低温で酸化することを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項2】 担体が、ランタンアルミネート(LaAlO₃)、ランタン・β・アルミナ(La₂O₃・11～14Al₂O₃)、ランタン・β・アルミナ前駆体から選ばれた1種以上であることを特徴とする請求項1記載の排ガス浄化触媒。

【請求項3】 活性成分のパラジウムとセリウムが、触媒の同一被覆層内に担持されていることを特徴とする請求項1記載の排ガス浄化触媒。

【請求項4】 担体は、ランタンとアルミニウムのモル比がLa/Al=1/99から10/90の範囲にある多孔質担体であることを特徴とする請求項2記載の排ガス浄化触媒。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項記載の排ガス浄化触媒において、該触媒がセラミックス又は金属よりなりハニカム形状、板状形状又は金網形状を有する基材に保持されていることを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項6】 請求項1～4のいずれか1項記載の排ガス浄化触媒において、該触媒が導電性材料よりなるハニカム形状、板状形状又は金網形状を有する基材に保持され、その基材に通電端子を有することを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項7】 触媒は、通電時の電気抵抗が0.005～0.50Ωであることを特徴とする請求項6記載の排ガス浄化触媒。

【請求項8】 触媒は、通電時に触媒の下流よりも上流側を急速に昇温し、触媒の上流側から下流にかけて温度勾配をつけた構造とすることを特徴とする請求項6記載の排ガス浄化触媒。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか1項記載の排ガス浄化触媒と、高濃度のCOと炭化水素及びこれらを酸化するために必要な当量以上の酸素を含むガスを、100～200℃で接触させ燃焼を開始させることを特徴とする排ガス浄化方法。

【請求項10】 請求項9記載の排ガス浄化方法において、理論空燃比より燃料過剰の状態ではエンジンを操作して燃焼排ガス中のCO濃度を3%以上に保ち、触媒の前で排ガスに空気を添加し排ガス中の酸素濃度をCOと炭化水素の理論酸素消費量と当量以上にすることを特徴とする排ガス浄化方法。

【請求項11】 請求項9記載の排ガス浄化方法において、触媒の加熱は、触媒に通電し、触媒温度を100～400℃好ましくは100～200℃に昇温することを特徴とする排ガス浄化方法。

【請求項12】 請求項1～8のいずれか1項記載の排ガス浄化触媒と、CO濃度を3%以上に調整した炭化水素を含む自動車排ガスを、100～200℃の温度で接触させ燃焼を開始させることを特徴とする自動車排ガス浄化方法。

【請求項13】 請求項12記載の浄化方法において、前記触媒上でのCOと炭化水素の燃焼熱で、後流の三元触媒を加熱、活性化することを特徴とする自動車排ガス浄化方法。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、内燃機関等から排出される排気ガスに含まれる燃料未燃分及び部分燃焼生成物であるCOと炭化水素を酸化する触媒及び排気ガス浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車エンジンの排気ガスは、燃料の未燃分、燃料の燃焼生成物である炭化水素(HC)、CO及びNO_x等を含む。これらは大気中に放出されると、光化学スモッグの生成や酸性雨の原因となり、人体や生態系に多大な悪影響を及ぼす。1970年代に入り排ガス規制値が設けられるとともに、排気ガス中の有害物質を除去する方法が自動車メーカー各社で鋭意研究され、HC、CO及びNO_xを同時に処理する貴金属系三元触媒が開発されるに至った。しかし、近年、オゾン層破壊、地球温暖化、酸性雨等地球規模での環境問題がクローズアップされ、自動車排ガス規制値も更に強化される動きにある。HC、CO及びNO_xの有害物質の中でも特にHCについては、オゾン層破壊に大きく寄与することから、他の物質以上に規制が厳しくなる。自動車から大気中に放出されるHC総量のうちの約70%近くは、自動車エンジン起動開始から約2分間で排出される。これは、エンジンが定常運転に至らないエンジン起動時においては、排気ガス温度が低く三元触媒が働かないことに起因する。

【0003】そこで、エンジン燃焼器及び燃焼状態の改善だけでなく、浄化システムの面から改善策が検討されている。例えば、特開平1-227815号公報に代表されるように、エンジン始動時から暖気状態に至る間、三元触媒の排気ガス導入部に二次空気を供給し、三元触媒上で燃焼反応を行なわせる方法が提案されている。しかしながらこの方法では、排気ガス温度が三元触媒反応開始温度に昇温されるのに時間がかかるため、顕著な効果は期待できない。そこで、できるだけ触媒の機能を速やかに引き出すために、三元触媒よりもエンジンに近い位置に前触媒を設置し、エンジン排ガスがあまり冷却されることなく前触媒に到達するように工夫する方法が提案されている。例えば、前触媒の耐熱を考慮し起動時の低温用触媒と定常運転時の高温用触媒の2個の排気ガス浄化触媒を並列して設置する(特開昭61-20031

6号公報)方法がある。しかしながらこれらの方法では、触媒が反応に活性な温度まで排気ガスの熱でのみ昇温されるため、前触媒及び主触媒の急速な活性化には限界がある。従って、より低い温度で排ガス浄化性能を示す触媒、及び触媒を急速に活性化する方法が望まれる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】排気ガス中の炭化水素(HC)、CO及びNO_x濃度は、燃料である空気(A)とガソリン(F)の重量比である空燃比(A/F)及び燃焼温度で決定される。エンジン起動時はエンジン内部が温まっていないことから、定常運転時に比較して高濃度の炭化水素とCOが排出される。特にエンジン起動時のCOの濃度は炭化水素の濃度をはるかにしのぐ数%から十数%排出されている。一般的にCOは炭化水素よりも低い温度で触媒により燃焼が開始することが知られているので、エンジン起動時に生成するCOを速やかにすべて燃焼すると、その燃焼熱により触媒を急速に加熱することが可能で、その温度上昇で炭化水素も同時に燃焼できる。さらに一歩進んで、起動時に空燃比を燃料リッチ側に調節することにより、より高濃度のCOを排出させ、これを燃焼させて触媒をより急速に加熱することもできる。従って、エンジン起動時の常温に近い排ガス温度において、%オーダのCOを低温で着火し速やかに燃焼する触媒が必須となる。

【0005】従来、自動車排ガス浄化触媒に関しては精力的に研究がなされて多くの有効な触媒、組成が提案され、例えば特開昭56-21646号公報において特定割合のバジウムとセリウムからなる触媒がCO及び炭化水素の燃焼に有効であることが示されているが、これは特に酸素不足の条件下で有効なものである他、低温着火特性についてはなんら知見を得たものではない。本発明は、上記の従来の方法の問題点に対処すべく、自動車等の内燃機関から排出される排気ガス中に含まれる燃料未燃分及び部分燃焼生成物を浄化するにあたり、特に起動直後の排気ガスに多量に含まれるCOを低温で着火し、COと炭化水素を速やかに酸化する触媒及び排ガス浄化方法を提供することを課題とする。本発明者らは、CO及びCOと炭化水素混合ガスの燃焼触媒、特にその低温着火特性に関して鋭意検討を進めることにより本発明に至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の排ガス浄化触媒は、高濃度のCOと炭化水素を含むガスを、酸化に必要な当量以上の酸素の存在下で、低温で酸化開始する触媒であり、担体に活性成分が担持され、該活性成分として、バジウム(Pd)を触媒全体容量に対し0.5~10g/lと、セリウムを酸化セリウム(CeO₂)に換算して触媒全体容量に対し10~150g/lとを含むこととしたものである。

【0007】上記排ガス浄化触媒において、担体として

は、アルミナ、ランタンアルミネート(LaAlO₃)、ランタン・β-アルミナ(La₂O₃・11~14Al₂O₃)、ランタン・β-アルミナ前駆体、TiO₂、ゼオライト、シリカ、シリカ-アルミナのような多孔質担体が好適に使用できる。なぜならば、担体の比表面積が小さいと担持したバジウムが凝集してしまい、有効に使われないからである。従って、耐熱性の高い多孔質担体、好ましくはランタンアルミネート(LaAlO₃)、ランタン・β-アルミナ(La₂O₃・11~14Al₂O₃)、ランタン・β-アルミナ前駆体を用いることが望ましい。ここでランタン・β-アルミナとは、ランタンの酸化物を3~10mol%有し残部はアルミナであり、β-アルミナ構造を持つ複合酸化物である(特願昭59-162329号)。また、ランタン・β-アルミナ前駆体とは、1000℃2時間以内の加熱でランタン・β-アルミナに変わりえる組成の酸化物混合物である。そして、ランタンとアルミニウムのモル比がLa/Al=1/9.9から10/9.0の範囲にある多孔質担体がよい。また、上記排ガス浄化触媒は、セラミックスあるいは金属の基材上にコートして排ガス浄化触媒構造体として使用でき、これらの基材としてはハニカム形状、板状基材、金網形状等が用いられる。

【0008】次に、本発明を詳細に説明する。本発明の触媒は、上記担体に水溶性のバジウム塩及びセリウム塩の水溶液を含浸し、乾燥後、加熱酸化することにより得られる。バジウム塩としては、硝酸バジウム、塩化バジウム、又は[Pd(NH₃)₄](OH)₂のような水溶性のバジウム錯体塩を用いる。セリウム塩としては、硝酸セリウム、硫酸セリウム、酢酸セリウム等水溶性の塩を用いるのが一般的である。バジウム塩及びセリウム塩水溶液を担体を含浸する方法としては、バジウム塩とセリウム塩の混合水溶液で2成分を同時に含浸しても良いし、バジウム塩水溶液を含浸し加熱酸化した後にセリウム塩水溶液を含浸しても良いし、セリウム塩水溶液を含浸し加熱酸化した後にバジウム塩水溶液を含浸しても良い。以上の含浸法その他、上記担体にバジウム塩水溶液を含浸し加熱酸化した後の粉末と、酸化セリウム、酸化セリウム或いは水酸化セリウムを含有するゾル、或いは炭酸セリウム等の不溶性のセリウム塩を湿式混練し、乾燥後、加熱分解、酸化する方法によっても得られる。又は、上記担体と酸化セリウム、酸化セリウム或いは水酸化セリウムを含有するゾル、或いは炭酸セリウム等の不溶性のセリウム塩を湿式混練し、乾燥後、加熱酸化し、これにバジウム塩水溶液を含浸しても良い。この時の担体の形状は、粉末、ペレット状、ハニカム状等が可能である。

【0009】これらの触媒は、最終的には原料の塩が分解し加熱酸化される温度、すなわち200℃以上1000℃以下、好ましくは500℃から900℃で大気中で加熱処理して得られる。本発明の触媒は、活性成分とし

てパラジウム、第二成分としてセリウムを含有しているが、パラジウムの他に活性成分として白金、ロジウム等の貴金属、銀、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、バナジウム、亜鉛などの中から1種以上を含むことも可能である。ただし、その含有量は活性成分の1 atom %以上10 atom %以下であることが望ましい。なぜならば、例えば白金、ロジウム等の貴金属は、COや炭化水素の燃焼触媒や自動車排ガス処理の三元触媒として用いられているが、処理ガス中のCOが高濃度になると白金やロジウム上に吸着して吸着被毒を起こすために活性が著しく低下し、更にそれらの活性は排ガス中の酸素濃度に大きく影響されるようになる。この現象はパラジウムに比べて白金やロジウムに顕著に現われる。従って、パラジウムに対し白金やロジウムの貴金属を10 atom %以上含有するとCO燃焼に対する触媒活性を低下させることになる。この時、白金やロジウムの貴金属はPt, Rhの形態で存在する。また、銀、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、バナジウム、亜鉛等は、Ag, Ag₂O, Mn₂O₃, Mn₂O₄, Fe₂O₃, CoO, Co₃O₄, NiO, CuO, Cu₂O, V₂O₅, ZnOなどの形態で存在し、COや炭化水素に燃焼活性を示すことが知られているが、貴金属よりは活性が劣る。これらを、10 atom %以上含有すると分散性が悪くなり本来の活性を十分発揮できない。

【0010】本発明の触媒は、活性成分としてパラジウム、第二成分としてセリウムを含有しているが、セリウムにかわる第二成分として、あるいは第三成分として後述するようにセリウムと同じような働き、即ち活性成分であるパラジウムに酸素を提供しCOの酸化を促進する働きをする酸化物、例えばNiO, CuO, Mn₂O₃, ZrO₂等を同時に含有することも可能である。このようにして製造した排ガス浄化触媒のパラジウム元素はPdO又はPdの形態で存在する。ガス中のCOが高濃度になると貴金属上にCOが吸着し、酸化反応に必要な酸素の吸着を阻害するため、活性が低下する傾向が見られる。この時の触媒活性は排ガス中の酸素濃度に大きく影響される。これまでのPt, Rh触媒ではガス中のCOが高濃度になるとこのような吸着被毒が起こり活性が不安定であったが、これに比較して本触媒で活性成分として用いているパラジウムは、高濃度COに対してPt, Rh触媒に比べてより低い温度で活性を示す。第二成分として触媒に含有されているセリウム元素はCeO₂の形態で存在する。CeO₂は活性成分のパラジウムに酸素を供給し、パラジウム表面を酸素リッチな状態に保つとともに、活性成分を覆う高濃度のCOの速やかな燃焼を促進する。これらの化合物状態は、粉末X線回折(XRD)等一般的な分析法で同定される。

【0011】上記のパラジウムとセリウムを含有する排ガス浄化触媒は、この触媒単独で使うことができるが、この触媒の粉末をセラミックスあるいは金属の基材

上にコーティング等の方法で担持して、排ガス浄化触媒構造体として使用するのも有効な方法である。これらの基材としてはハニカム形状、板状基材、金網形状等が用いられる。特に金属の基材を用いた場合はセラミックスに比較して熱伝導が良いため、同じ排ガス温度でも金属の方が触媒温度が速く上昇し、より短い時間に触媒が活性化される。さらに、導電性材料の基材を用いた場合は、通電端子を設け電気触媒化することによって、電気触媒を加熱することが可能であり、触媒の急速な加熱及び活性化が可能となる。このとき触媒は、通電時の電気抵抗が0.01~0.50Ωであるのがよく、また、触媒の下流よりも上流側を急速に昇温し、触媒の上流側から下流にかけて温度勾配をつけた構造とするのがよい。

【0012】これらの排ガス浄化触媒構造体の製造方法は、前述した方法で得られたパラジウムとセリウムを含有する触媒粉末と、バインダ、水などを混合してスラリー状にし、これをセラミックスあるいは金属の基材上に塗布した後、乾燥、加熱処理する。また、予め前述のアルミナ、ランタンアルミネート(LaAlO₃)、ランタン・β・アルミナ等の多孔質担体粉末を含んだスラリーをセラミックスあるいは金属の基材上に塗布した後、乾燥、加熱処理したものに、前述した方法でパラジウム塩とセリウム塩の水溶液を含浸し、乾燥加熱処理する方法でも製造することが可能である。この様に製造した触媒においては、基体にウオッシュコートされた触媒の同一コーティング層内にパラジウムとセリウムが存在することが望ましい。なぜならば、前述のようにCeO₂は活性成分のパラジウムに酸素を供給し、パラジウム表面を酸素リッチな状態に保つとともに、活性成分を覆う高濃度のCOの速やかな燃焼を促進する働きをするため、パラジウムと別の層内に或る場合はその効果が発揮できない。

【0013】本発明の触媒は、高濃度のCOと炭化水素及びこれらを酸化するために必要な当量以上の酸素を含むガスを、100~200℃で、本発明の触媒に接触させて、COをCO₂に、炭化水素をCO₂とH₂Oに変換する排ガス浄化方法として使用すると、触媒の性能を有効に発揮する。本発明の触媒は、これまで述べてきたように、パラジウムとセリウムの作用により高濃度のCOを低温で速やかに燃焼し炭化水素も同時に燃焼する。従って、本発明の触媒を用いた排ガス浄化方法では、触媒の活性化温度すなわちCOの着火可能な温度の排ガスを触媒に接触させるか、あるいは触媒の活性化温度すなわちCOの着火可能な温度の本発明の触媒に排ガスを接触させればよい。排ガスによってはこの温度に満たない場合があるが、そのような場合にはヒータで加熱することにより触媒が有効に作用する温度に昇温する。又は、触媒に通電、あるいはヒータで加熱することにより触媒が有効に作用する温度に昇温する。

【0014】本発明の触媒は、COと炭化水素及びこれらを酸化するために必要な当量以上の酸素を含む排ガスであれば、その浄化方法に用いることで有効に作用する。特に自動車エンジン起動初期に排出されるCOをパーセントオーダーで含む排ガスの燃焼に有効である。この場合は、理論空燃比より燃料過剰の状態ではエンジンを操作して燃焼排ガス中のCO濃度を3%以上に保ち、触媒の前で排ガスに空気を添加し排ガス中の酸素濃度をCOと炭化水素の理論酸素消費量と当量以上に調整し、本発明の触媒に接触させる。本発明の方法では、触媒をエンジン排ガス流路のエンジン出口と従来の三元触媒の間に設置することで、触媒によるCO、炭化水素の燃焼熱で後流の三元触媒を活性化する方法として有効に作用する。この時、本発明の触媒と三元触媒との距離は短いほどCOと炭化水素の燃焼熱がロスなく三元触媒へ伝わるために有効に作用する。従って本触媒と三元触媒を接触させることも有効な手段の一つとなる。本発明の触媒は、エンジン排ガス流路のエンジン出口後流に設置される。その位置はエンジン出口に近いほど、本触媒へ到達する排ガス温度が高くなるため、COと炭化水素が燃焼しやすい。従って触媒の耐熱性が許される範囲内でエンジン出口へ近い位置へ設置することが好ましい。

【0015】またNO_x分解触媒或いは炭化水素によりNO_xを選択的に還元する触媒と組合せることによって、浄化性能の高い排ガス浄化方法となる。この場合は、NO_x分解触媒或いは炭化水素によりNO_xを選択的に還元する触媒の後流に、本発明の触媒を設置することにより、NO_x処理後のCOと炭化水素を含む排ガスの燃焼を行う。本発明の触媒は自動車エンジン排ガス浄化だけでなく、産業用燃焼器、民生用燃焼器、化学工業等の反応塔から排出されるCOと炭化水素を含む排ガスの燃焼を行うにも有効である。この場合は、これら装置の排気側に本発明の触媒を含む触媒層を備えた排ガス処理装置を設置することが望ましい。本発明の触媒は、室温以上1000℃以下、好ましくは100℃以上800℃以下の反応温度で有効に作用する。排ガスによってはこの温度に満たない場合があるが、そのような場合には触媒に通電、又はヒータで加熱することにより触媒が有効に作用する温度に昇温し、自己発熱及び排ガス温度で燃焼反応が持続する様に操作することが望ましい。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例で具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

実施例1

硝酸アルミニウムと硝酸ランタンをAl/La(モル比)=9.5/5に調整した水溶液を5Mのアンモニア水で中和し、pH=8とした。生成した沈殿を水洗、ろ過したケーキ状物質を、180℃で乾燥後900℃2時間焼成しランタン・β・アルミナ(La₂O₃・11~14Al₂O₃)担体粉末を調整した。300メッシュ以

下に分級したこのランタン・β・アルミナ担体と、上記方法で生成したケーキ状物質と、水とを重量比で1:

1:1で混合しウオッシュコート用スラリー液を調整した。市販のコーゼライトハニカム(300メッシュ/inch²)にこのスラリー液をコーティングし、120℃で乾燥後550℃で2時間焼成し、ランタン・β・アルミナウオッシュコートハニカムを得た。この時ランタン・β・アルミナ担体のウオッシュコート量は、90g/1である。

【0017】472.0gのCe(NO₃)₃・6H₂Oを蒸留水で溶解し体積1リットルとし硝酸セリウム水溶液を調整した。これに、ランタン・β・アルミナウオッシュコートハニカムを浸漬し、余分な溶液を除去してから、120℃で乾燥後500℃で2時間焼成することにより、CeO₂を担持した。次にこのハニカムを、パラジウムを原子の重量で50g/1含有する硝酸パラジウム液337.3ccを蒸留水で希釈し体積1リットルとした硝酸パラジウム水溶液に浸漬し、余分な溶液を除去してから、120℃で乾燥後800℃で2時間焼成してパラジウムを担持し、触媒Aを調製した。触媒Aは、1リットル当りPdが4g、CeO₂が45g担持されていた。

【0018】実施例2

実施例1において硝酸セリウム水溶液を含浸し焼成する操作を2回繰り返す、硝酸パラジウム溶液168.7ccを蒸留水で希釈し体積1リットルとする以外は実施例1と同様な方法で、触媒Bを調製した。触媒Bは、1リットル当りPdが2g、CeO₂が90g担持されていた。

【0019】比較例1

実施例1において硝酸セリウム水溶液を含浸し焼成する操作を行わず、硝酸パラジウム水溶液を含浸し焼成する操作のみを行い、触媒Cを調製した。触媒Cは、1リットル当りPdが4g担持されていた。

【0020】比較例2

実施例1において硝酸セリウム水溶液を含浸し焼成する操作を行わず、硝酸パラジウム溶液の代わりに白金を原子の重量で50g/1含有する塩化白金酸溶液337.3ccを蒸留水で希釈し体積1リットルとした塩化白金酸水溶液を含浸し焼成する以外は実施例1と同様な方法で、触媒Dを調製した。触媒Dは、1リットル当りPtが4g担持されていた。

【0021】比較例3

実施例1において、Ce(NO₃)₃・6H₂OのかわりにCo(NO₃)₂・6H₂O 680.0gを使用する以外は実施例1と同様な方法で、触媒Eを調製した。触媒Eは、1リットル当りPdが4g、Co₂O₃が45g担持されていた。

【0022】比較例4

実施例1において、Ce(NO₃)₃・6H₂Oのかわ

りに $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 681.6gを使用する以外は実施例1と同様の方法で、触媒Fを調製した。触媒Fは、1リットル当りPdが4g、 Mn_2O_3 が45g担持されていた。

【0023】上記の触媒A、B、C、D、E、FのCO着火温度及び炭化水素燃焼率を、常圧流通式反応装置で下記評価条件1により評価した。ここでCO着火温度は、触媒層にガスを導入し、1分後にCO燃焼率が100%を示す入口ガス温度とした。また炭化水素燃焼率は、CO着火温度におけるガスの導入1分後の値を示した。評価結果を表1に示す。高濃度COを燃焼する場合の活性成分としては、触媒Dの白金よりも触媒Cのパラジウムの方が低温でCOを着火するが、さらに、パラジウムのみを担持した触媒Cに比較して、パラジウムとセ*

表 1

触 媒		CO着火温度 (°C)	炭化水素燃焼率 (%)
実施例1	A	139	81.0
実施例2	B	128	91.5
比較例1	C	165	78.0
比較例2	D	250	11.5
比較例3	E	182	70.0
比較例4	F	218	14.0

【0025】上記の触媒BのCO着火温度及び炭化水素燃焼率を、常圧流通式反応装置で上記評価条件1及び下記評価条件2により測定し、排ガス中のCO濃度の影響を評価した。表2に示す結果から、本発明の触媒はCO濃度が高くなっても安定したCO燃焼活性を示し、CO濃度が高くなれば炭化水素燃焼活性は高くなることがわかる。従って、本発明の触媒を使用した自動車排ガス浄化システムは、エンジン起動時から主触媒がその機能を十分発揮する温度に昇温するまでの間、理論空燃比より燃料過剰の状態でエンジンを操作して燃料中のCO濃度※40

表 2

触 媒	CO濃度 (%)	CO着火温度 (°C)	炭化水素燃焼率 (%)
B	3.0	128	91.5
	6.0	122	100.0

*リウムを担持した触媒AとBの方がより低い温度でCOを着火し、かつ炭化水素燃焼率も高い。また、パラジウムに他の遷移金属酸化物を添加した触媒EとFは、パラジウムのみを担持した触媒Cよりも逆に活性が低下している。以上の結果から、パラジウムとセリウムを担持した触媒が高濃度CO及び炭化水素を含むガスの燃焼に高活性を示すことがわかる。

【0024】〔評価条件1〕

空間速度 (SV) …… 30000 h⁻¹
 ガス組成 …… CO 3.0 %
 プロパン 0.1 %
 O₂ 6.0 %
 N₂ バランス

【表1】

※を3%以上の高濃度に保つ運転方法は炭化水素浄化に対し有効な方法である。

【0026】〔評価条件2〕

空間速度 (SV) …… 30000 h⁻¹
 ガス組成 …… CO 6.0 %
 プロパン 0.1 %
 O₂ 6.0 %
 N₂ バランス

【表2】

【0027】実施例3

実施例1において硝酸パラジウム液168.7ccを蒸留

水で希釈し体積1リットルとする以外は実施例1と同様な方法で、触媒Gを調製した。触媒Gは、1リットル当

11

りPdが2g、CeO₂が45g担持されていた。

【0028】実施例4

実施例1において209.8gのCe(NO₃)₃・6H₂Oを用い、硝酸パラジウム液168.7ccを蒸留水で希釈し体積1リットルとする以外は実施例1と同様な方法で、触媒Hを調製した。触媒Hは、1リットル当たりPdが2g、CeO₂が20g担持されていた。

【0029】実施例5

実施例1において硝酸セリウム水溶液を含浸し焼成する操作を3回繰り返し、硝酸パラジウム溶液168.7ccを蒸留水で希釈し体積1リットルとする以外は実施例1と同様な方法で、触媒Iを調製した。触媒Iは、1リットル当たりPdが2g、CeO₂が135g担持されていた。

【0030】比較例5

実施例1において硝酸セリウム水溶液を含浸し焼成する操作を行わず、硝酸パラジウム溶液168.7ccを蒸留水で希釈し体積1リットルとする以外は実施例1と同様な方法で、触媒Jを調製した。触媒Jは、1リットル当たりPdが2g担持されていた。

【0031】実施例6

実施例1において硝酸セリウム水溶液を含浸し焼成する操作を2回繰り返す以外は実施例1と同様な方法で、触媒Kを調製した。触媒Kは、1リットル当たりPdが4g、CeO₂が90g担持されていた。

【0032】実施例7

実施例1において硝酸セリウム水溶液を含浸し焼成する操作を3回繰り返す以外は実施例1と同様な方法で、触媒Lを調製した。触媒Lは、1リットル当たりPdが4g、CeO₂が135g担持されていた。

【0033】上記触媒B、G、H、I、JのCO着火温度を、常圧流通式反応装置で上記評価条件1により評価した。図1に触媒のCeO₂担持量とCO着火温度の関係を示す。この時の触媒1リットル当たりのPd担持量は2gである。上記触媒A、C、K、LのCO着火温度を、常圧流通式反応装置で上記評価条件1により評価した。図2に触媒のCeO₂担持量とCO着火温度の関係を示す。この時の触媒1リットル当たりのPd担持量は4gである。図1及び図2の結果より、パラジウムのみを担持した触媒にセリウムを添加すると、CeO₂担持量の増大と共にCO着火温度は低下していく。しかし、CeO₂担持量135g/l以上添加しても、それ以上の顕著なCO着火温度の低下は認められない。従って、CeO₂の担持量は10~150g/lの範囲にあることが望ましい。セリウムの添加効果は特にパラジウム担持量の少ない図1の場合に顕著に認められる。

【0034】実施例8

パラジウムを原子の重量で50g/l含有する硝酸パラジウム液168.7ccを蒸留水で希釈し体積1リットルとした硝酸パラジウム水溶液を調製した。実施例1と同

12

様に調製したランタン・β・アルミナウオッシュコートハニカムを浸漬し、余分な溶液を除去してから、120℃で乾燥後500℃で2時間焼成することにより、パラジウムを担持した。次にこれを、472.0gのCe(NO₃)₃・6H₂Oを蒸留水で溶解し体積1リットルとした硝酸セリウム水溶液に浸漬し、余分な溶液を除去してから、120℃で乾燥後500℃で2時間焼成しCeO₂を担持した。このセリウムを担持する操作を2回繰り返し、800℃で2時間焼成して触媒Mを調製した。触媒Mは、1リットル当たりPdが2g、CeO₂が90g担持されていた。

【0035】実施例9

市販のγ-アルミナ粉末（平均粒ランタン・β・アルミナ径1μ）と、市販のアルミナゾルと、水とを重量比で1:1:1で混合しコーティング用スラリー液を調製した。市販のコージェライトハニカム（300メッシュ/inch²）にこのスラリー液をコーティングし、120℃で乾燥後550℃で2時間焼成し、アルミナウオッシュコートハニカムを得た。この時アルミナ担体のウオッシュコート量は、100g/lである。472.0gのCe(NO₃)₃・6H₂Oを蒸留水で溶解し体積1リットルとし硝酸セリウム水溶液を調製した。これに、アルミナウオッシュコートハニカムを浸漬し、余分な溶液を除去してから、120℃で乾燥後500℃で2時間焼成することにより、CeO₂を担持した。この操作を2回行った後このハニカムを、パラジウムを原子の重量で50g/l含有する硝酸パラジウム液168.7ccを蒸留水で希釈し体積1リットルとした硝酸パラジウム水溶液に浸漬し、余分な溶液を除去してから、120℃で乾燥後800℃で2時間焼成してパラジウムを担持し、触媒Nを調製した。触媒Nは、1リットル当たりPdが2g、CeO₂が90g担持されていた。

【0036】実施例10

実施例1と同様な方法で調製したランタン・β・アルミナ粉末100gと、パラジウムを原子の重量で50g/l含有する硝酸パラジウム液88ccと、Ce(NO₃)₃・6H₂O 124.9gと、蒸留水200ccを混合した後、ライカイキで1時間湿式混練した。これを、120℃で乾燥後800℃で2時間焼成して触媒粉末を得た。この触媒粉末と、実施例1と同様な方法で生成したケーキ状物質と、水とを重量比で1:1:1で混合しコーティング用スラリー液を調整した。市販のコージェライトハニカム（300メッシュ/inch²）にこのスラリー液をコーティングし、120℃で乾燥後550℃で2時間焼成し、触媒Oを調製した。触媒Oは、1リットル当たりPdが4g、CeO₂が45g担持されていた。

【0037】上記の触媒M、N、OのCO着火温度及び炭化水素燃焼率を、常圧流通式反応装置で上記評価条件1により測定し、触媒活性を評価した。表3に示す結果から、異なる方法によって触媒を調製しても、安定した

触媒性能が得られる。

表 3

触 媒		CO着火温度 (℃)	炭化水素燃焼率 (%)
実施例 8	M	105	80.0
実施例 9	N	135	85.5
実施例 10	O	140	81.5

【0038】実施例 11

アルミニウムを含まないフェライト系ステンレス鋼薄板をエキスパンド加工した後アルミニウムを溶射した金属基体と、これに波状の凹凸を付けた薄板金属基体とを重ね合わせて円柱状に巻き込み金属ハニカム構造体を形成した。実施例 1 と同様な方法でランタン・β・アルミナ粉末を含有するウオッシュコート用スラリー液を調整し、金属ハニカム構造体にこのスラリー液をコーティングし、120°Cで乾燥後500°Cで2時間焼成する操作を繰返し、ランタン・β・アルミナウオッシュコート金属ハニカムを得た。この時の担体付着量は70g/lである。次に、硝酸セリウム六水和物50wt%溶液にこれを浸漬し120°Cで乾燥後500°Cで焼成する操作を繰返しCeO₂を担持した。その後、Pd3.8wt%を含む硝酸パラジウム水溶液を調製して、これにハニカムを浸漬し120°Cで乾燥後500°Cで焼成する操作を繰返しパラジウムを担持し、触媒Pを調製した。触媒Pは、1リットル当りPdが4.4g、CeO₂が57g担持されていた。

【0039】上記触媒PのCO着火温度及び炭化水素燃焼率を、常圧流通式反応装置で下記評価条件3の模擬排ガスにより測定し、触媒活性を評価した。触媒外周に密着させたヒータで触媒を125°Cまで加熱した後、模擬排ガスを触媒層に導入した。この温度で、排ガス中のCOは100%燃焼し、炭化水素の燃焼率は81.1%以上を示した。

〔評価条件3〕

空間速度 (SV)・・・8000h⁻¹

ガス組成・・・CO 7.6%

THC＊ 530 ppm

O₂ 5.8%

N₂ バランス

＊THC：トータルハイドロカーボン、n-ヘキサン換算

【0040】実施例 12

実施例 11と同様な方法で製造したランタン・β・アルミナウオッシュコート金属ハニカムの中心と外周に電極を設けた。この金属ハニカムの斜視図を図10に示す。図において、29が金属ハニカム、30が通電端子であ

る。これに、実施例 11と同様な方法でCeO₂及びPdを担持した。これを排ガスの導入口、排気口、及び熱電対挿入口を設けた金属容器にケーシングし、触媒Qを製造した。上記触媒Qの排ガス浄化性能を、下記評価条件4の模擬排ガスにより測定し、触媒活性を評価した。ガスを触媒層に導入すると同時に、24Vの鉛バッテリーで触媒Qに通電し触媒を昇温した。触媒温度120°Cになったところで通電を停止したが温度上昇は持続した。触媒温度が150°Cに上昇した時のCO燃焼率は96.0%、炭化水素燃焼率は86.4%を示した。

〔評価条件4〕

空間速度 (SV)・・・5000h⁻¹

ガス組成・・・CO 7.6%

THC＊ 530 ppm

O₂ 5.5%

N₂ バランス

【0041】実施例 13

図3は本発明の一実施例の排ガス浄化装置を示す図である。エンジン1の排気通路2に排気浄化触媒として通常自動車に用いられる三元触媒4を配置し、三元触媒4の上流側に酸化触媒3を取り付けた。酸化触媒は、パラジウムとセリウムを含有する高濃度のCOと炭化水素に高い活性を示す触媒であり、実施例2と同様な方法で製造した。酸化触媒3の上流側には、制御弁6を介して空気供給装置5を接続した。酸化触媒の出口に取付けた温度センサ8と酸素センサ9からの信号、及びエンジンの回転数から算出した排気流量が制御ユニット7に取り込まれ、これらをもとに空気供給装置を制御するようにした。また酸化触媒の温度、酸化触媒の出口ガス温度及び触媒入口の空燃比を計測しその信号により、エンジン起動開始から三元触媒が活性化されるまで理論空燃比より燃料過剰の状態でエンジンを操作し排ガス中のCO濃度を3%以上に保つ運転を行う。三元触媒が活性化温度に昇温した後は、空気供給装置は停止され、酸素センサの信号によりエンジンの空燃比を制御する。

【0042】実施例 14

図4は本発明の一実施例の排ガス浄化装置を示す図である。エンジン1の排気通路2に排気浄化触媒として通常自動車に用いられる三元触媒4を配置し、三元触媒4の

上流側に電気触媒11を取り付けた。電気触媒は金属ハニカム基体にパラジウムとセリウムを含有する触媒をウオッシュコートしたもので実施例12と同様に製造した。エンジン起動と同時に送られる信号によってスイッチ12を介してバッテリー13より電気触媒に電流が流れ電気触媒は加熱される。電気触媒の温度が活性化温度まで昇温されると、制御ユニットの信号によりバッテリーからの通電は停止される。電気触媒の上流側には、制御弁6を介して空気供給装置5を接続した。電気触媒の出口に取付けた温度センサ8と酸素センサ9からの信号、及びエンジンの回転数から算出した排気流量が制御ユニット7に取り込まれ、これらをもとに空気供給装置を制御するようにした。また電気触媒の温度、出口ガス温度及び触媒入口の空燃比を計測しその信号により、エンジン起動開始から三元触媒が活性化されるまで理論空燃比より燃料過剰の状態ではエンジンを操作し排ガス中のCO濃度を3%以上に保つ運転を行う。三元触媒が活性化温度に昇温した後は、空気供給装置は停止され、酸素センサの信号によりエンジンの空燃比を制御する。バッテリー13への充電は、定常走行中に発電機14により発電された電気で行われる。

【0043】図4の排ガス浄化装置を設置したガソリン車を用い、シャシダイナモメータでLA-4モード運転をおこないトータルHC、CO及びNOx排出量を測定*

表 4

		実施例14	比較例6
Emission (g/ml)	CO	1.682	4.199
	HC	0.432	0.843
	NOx	1.064	1.124
A-Bag (g/p)	CO	20.847	47.753
	HC	3.750	7.424
	NOx	2.799	7.406

表4から本発明の電気触媒を三元触媒上流に設置することによって、HC排出量を1/2に低減できることがわかる。

【0045】実施例15

図5は本発明の一実施例の排ガス浄化装置を示す図である。エンジン1の排気通路2に排気浄化触媒としてNOx分解触媒15を配置し、NOx分解触媒の下流に酸化触媒3を取り付けた。NOx分解触媒としては、コージェライト製モノリス担体にCu-ZSM5を20wt%ウオッシュコートしたものである。酸化触媒は、パラジウ

ムとセリウムを含有するCOと炭化水素に高い活性を示す触媒であり、実施例1と同様の方法で製造した。NOx分解触媒の下流で酸化触媒3の上流側には、制御弁6を介して空気供給装置5を接続した。NOx分解触媒と酸化触媒の出口に取付けた酸素センサ9、9'、酸化触媒の出口に取付けた温度センサ8からの信号、及びエンジンの回転数から算出した排気流量が制御ユニット7に取り込まれ、これらをもとに空気供給装置を制御するようにした。

g/mi → g/mile

g/p → g/phase

【0044】比較例6

図8に、三元触媒を用いた排ガス浄化装置を示す。図8の排ガス浄化装置を設置したガソリン車を用い、シャシダイナモメータでLA-4モード運転をおこない、トータルHC、CO及びNOxの排出量を測定した。用いたガソリン車は上記実施例14と同一である。三元触媒4の設置位置は上記実施例14と同一である。表4に結果を示す。

【表4】

【0046】実施例16

図6は本発明の一実施例の排ガス浄化装置を示す図である。エンジン1の排気通路2に排気浄化触媒として炭化水素によりNOxを選択的に還元する触媒16を配置し、炭化水素によりNOxを選択的に還元する触媒の下流に電気触媒11を取り付けた。炭化水素によりNOxを選択的に還元する触媒としては、コーゼライト製モノリス担体にγ-アルミナを20wt%ウオッシュコートしたものである。電気触媒は金属ハニカム基体にパラジウムとセリウムを含有する触媒をウオッシュコートしたもので実施例12と同様に製造した。エンジン起動と同時に送られる信号によってスイッチ12を介してバッテリー13より電気触媒に電流が流れ電気触媒は加熱される。電気触媒の温度が活性化温度まで昇温されると、制御ユニットの信号によりバッテリーからの通電は停止される。炭化水素によりNOxを選択的に還元する触媒16の上流側には、制御弁6を介して空気供給装置5を接続した。電気触媒の出口に取付けた温度センサ8と酸素センサ9からの信号、及びエンジンの回転数から算出した排気流量が制御ユニット7に取り込まれ、これらをもとに空気供給装置を制御するようにした。エンジンの運転が定常状態に至った後は、触媒16の下流側の酸素センサ9及び電気触媒の下流側の酸素センサ9'の信号により空気供給装置を制御するようにした。バッテリー13への充電は、定常走行中に発電機14により発電された電気で行われる。

【0047】実施例17

図7は本発明の一実施例の産業排ガス浄化システムを示す図である。プロパン、プロピレン、CO、酢酸等を主成分とする副生ガスを発生する化学工業の反応塔21の排気側に設置されたブローア24によって排ガスは熱交換器25に導入される。排ガスは、触媒燃焼炉22出口から熱交換器25に導入される燃焼排ガスによって触媒の活性化温度まで加熱され、触媒燃焼炉22に導入される。触媒燃焼炉22には、パラジウムとセリウムを含有した触媒をコーゼライト製モノリス担体にウオッシュコートしたもので実施例1と同様の方法で製造された触媒が充填されている。空気供給装置23によって排ガスに燃焼用空気が混合され触媒燃焼炉で排ガスの燃焼が進行する。燃焼排ガスは熱交換器で触媒燃焼炉に導入される排ガスを加熱し、その後廃熱回収ボイラ26に導入されさらに余剰の熱を回収した後、排気通路27から大気中へ放出される。

【0048】実施例18

図9は本発明の一実施例の排ガス浄化装置を示す図である。エンジン1の排気通路2に排気浄化触媒として通常自動車に用いられる三元触媒4と電気触媒11を一体化したコンバータを取り付けた。電気触媒は金属ハニカム基体にパラジウムとセリウムを含有する触媒をウオッシュコートしたもので実施例12と同様に製造した。一体化したコンバータの電気触媒側をエンジン出口側へ設置

した。エンジン起動と同時に送られる信号によってスイッチ12を介してバッテリー13より電気触媒に電流が流れ電気触媒は加熱される。電気触媒の温度が活性化温度まで昇温されると、制御ユニットの信号によりバッテリーからの通電は停止される。電気触媒の上流側には、制御弁6を介して空気供給装置5を接続した。三元触媒入口側に取付けた温度センサ8と三元触媒出口側に取付けた酸素センサ9からの信号、及びエンジンの回転数から算出した排気流量が制御ユニット7に取り込まれ、これらをもとに空気供給装置を制御するようにした。また電気触媒の温度、出口ガス温度及び触媒入口の空燃比を計測しその信号により、エンジン起動開始から三元触媒が活性化されるまで理論空燃比より燃料過剰の状態でエンジンを操作し排ガス中のCO濃度を3%以上に保つ運転を行う。三元触媒が活性化温度に昇温した後は、空気供給装置は停止され、酸素センサの信号によりエンジンの空燃比を制御する。バッテリー13への充電は、定常走行中に発電機14により発電された電気で行われる。

【0049】

- 20 【発明の効果】以上の本発明の触媒及び方法によれば、高濃度のCOと炭化水素及びこれらを酸化するのに必要な当量以上の酸素を含有する排ガスの燃焼、浄化、特に自動車エンジン起動直後に排出される燃料の未燃分及び部分燃焼生成物の浄化に当り、パラジウムとセリウムを添加することでパラジウムのCO及び炭化水素燃焼活性を高めた触媒で、エンジン起動直後のCOを低温で着火しCOと炭化水素を低温で速やかに燃焼することができ、かつその燃焼熱で三元触媒を急速に加熱することができるため、自動車エンジン起動直後に排出されるCOと炭化水素を効果的に浄化することができる。

【図面の簡単な説明】

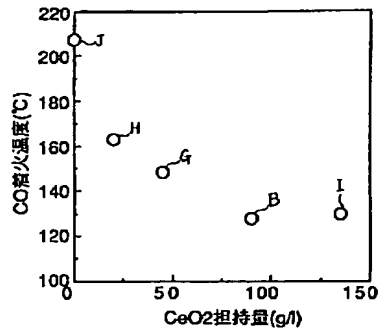
- 【図1】触媒のCeO₂担持量とCO着火温度の関係を示すグラフ。
 【図2】触媒のCeO₂担持量とCO着火温度の関係を示すグラフ。
 【図3】本発明の触媒を用いた排ガス浄化システムの一例を示す構成図。
 【図4】本発明の触媒を用いた排ガス浄化システムの一例を示す構成図。
 40 【図5】本発明の触媒を用いた排ガス浄化システムの一例を示す構成図。
 【図6】本発明の触媒を用いた排ガス浄化システムの一例を示す構成図。
 【図7】本発明の触媒を用いた排ガス浄化システムの一例を示す構成図。
 【図8】従来の触媒を用いた排ガス浄化システムの構成図。
 【図9】本発明の触媒を用いた排ガス浄化システムの一例を示す構成図。
 50 【図10】通電端子を備えた金属ハニカムの斜視図。

【符号の説明】

1…エンジン、2…排気通路、3…酸化触媒、4…三元触媒、5…空気供給装置、6…制御弁、7、10…制御ユニット、8…温度センサ、9、9'…酸素センサ、11…電気触媒、12…スイッチ、13…バッテリー、14*

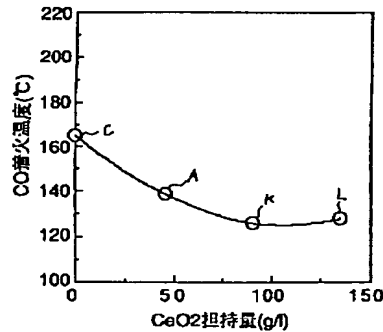
*…発電機、15…NO_x分解触媒、16…炭化水素によってNO_xを選択的に還元する触媒、21…反応塔、22…触媒燃焼炉、23…空気供給装置、24…ブロー、25…熱交換器、26…廃熱回収ボイラ、27…排気通路、29…金属ハニカム、30…通電端子

【図1】



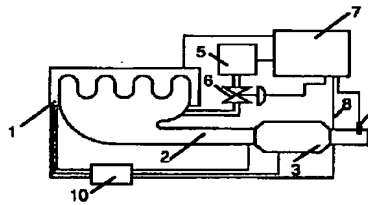
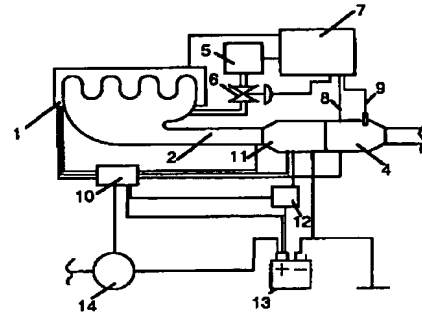
【図3】

【図2】

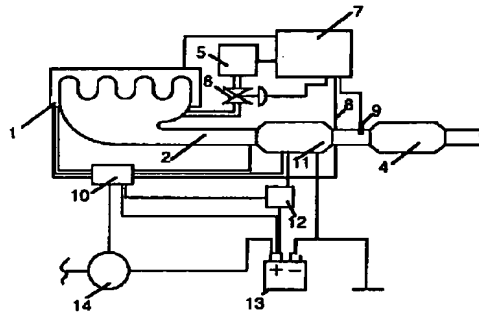


【図4】

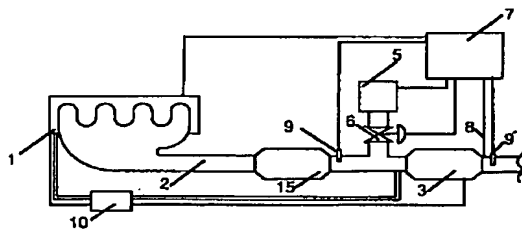
【図9】



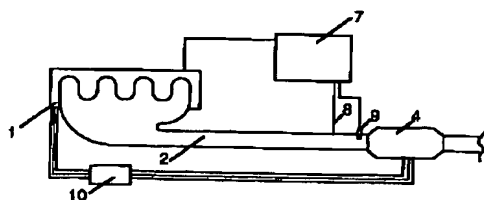
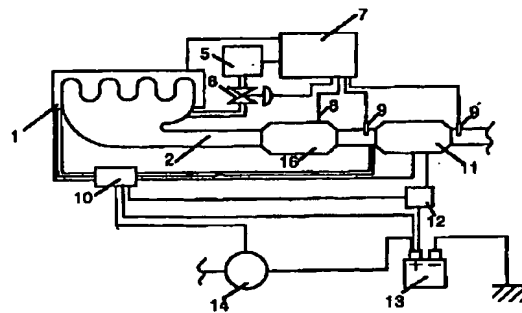
【図5】



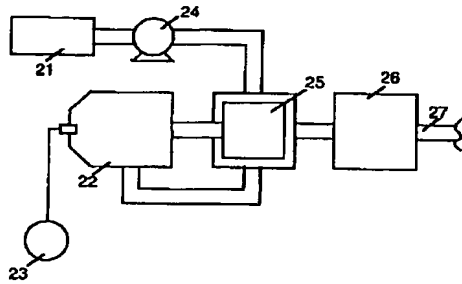
【図6】



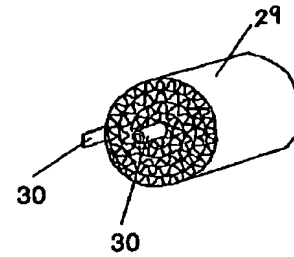
【図8】



【図7】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 山下 寿生
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 本地 章夫
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 小川 敏雄
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 宮寺 博
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 阿田子 武士
茨城県勝田市大字高場2520番地 株式会社日立製作所自動車機器事業部内

(72)発明者 浜田 幾久
広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立株式会社呉研究所内